

PRODUCTION OF SPACER FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

Patent Number: JP10324706
Publication date: 1998-12-08
Inventor(s): TAKAHASHI TORU; MINAMINO HIROKO; NAGAI YASUHIKO
Applicant(s): SEKISUI FINECHEM CO LTD
Requested Patent: ☒ JP10324706
Application Number: JP19970133826 19970523
Priority Number(s):
IPC Classification: C08F2/44; C08F2/04; C08F20/10; C08F20/12; C08F20/22; C08F20/28; G02F1/1339
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce the subject spacer having both of an abnormal orientation- preventive property and mechanical strength by dispersing seed particles into a reaction medium, dissolving a free-radical-polymerizable monomer for polymerization thereof and forming the polymer layers on the surfaces of the seed particles.

SOLUTION: This spacer is obtained by dispersing seed particles [polymer fine particles, etc., resulted by polymerizing a polymerizable monomer such as styrene derivatives, vinyl esters, unsaturated nitriles, (meth)acrylic ester derivatives and conjugated dienes, and a crosslinkable monomer such as divinylbenzene] into a reaction medium (allowing a free radical-polymerizable monomer but not its resultant polymer to dissolve therein), dissolving the radical-polymerizable monomer [preferably, an alkyl (meth)acrylate, etc., shown by the formula (R<1> is H, a methyl; R<2> is a 6 to 30C alkyl)] and polymerizing it in the presence of a free radical polymerization initiator, thus forming the polymer layers onto the surfaces of the seeds.

~~~~~  
Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-324706

(43) 公開日 平成10年(1998)12月8日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 8 F 2/44  
2/04  
20/10  
20/12  
20/22

C 0 8 F 2/44  
2/04  
20/10  
20/12  
20/22

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-133826

(22) 出願日 平成9年(1997)5月23日

(31) 優先権主張番号 特願平9-73797

(32) 優先日 平9(1997)3月26日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000198798

積水フラインケミカル株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 高橋 徹

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学  
工業株式会社内

(72) 発明者 南野 裕子

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学  
工業株式会社内

(72) 発明者 永井 康彦

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学  
工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 九十九 高秋

(54) 【発明の名称】 液晶表示素子用スペーサの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 異常配向防止性と、スペーサに必要な力学強度とを併せ持つ液晶表示素子用スペーサの製造方法を提供するものであり、更に、基板への散布性、付着性等の特性をも併せ持つ液晶表示素子用スペーサの製造方法を提供する。

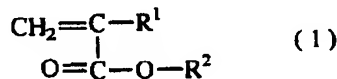
【解決手段】 反応媒体中に種粒子を分散させ、更にラジカル重合性単量体を溶解させた後、ラジカル重合開始剤の存在下に重合させることにより、上記種粒子の表面上に上記ラジカル重合性単量体からなる重合体の層を形成させる液晶表示素子用スペーサの製造方法であって、上記反応媒体は、上記ラジカル重合性単量体を溶解するがその生成重合体を溶解しないものである液晶表示素子用スペーサの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応媒体中に種粒子を分散させ、更にラジカル重合性単量体を溶解させた後、ラジカル重合開始剤の存在下に重合させることにより、前記種粒子の表面上に前記ラジカル重合性単量体からなる重合体の層を形成させる液晶表示素子用スペーサの製造方法であって、前記反応媒体は、前記ラジカル重合性単量体を溶解するがその生成重合体を溶解しないものであることを特徴とする液晶表示素子用スペーサの製造方法。

【請求項2】 ラジカル重合性単量体が、下記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする請求項1記載の液晶表示素子用スペーサの製造方法。

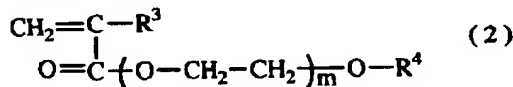
【化1】



(式中、 $\text{R}^1$  は、水素原子又はメチル基を表す。 $\text{R}^2$  は、炭素数が6～30の直鎖状又は分岐状のアルキル基を表す。)

【請求項3】 ラジカル重合性単量体として、更に、下記一般式(2)で表される化合物を使用することを特徴とする請求項2記載の液晶表示素子用スペーサの製造方法。

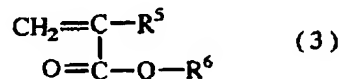
【化2】



(式中、 $\text{R}^3$  は、水素原子又はメチル基を表す。 $\text{R}^4$  は、メチル基又は(メタ)アクリル基を表す。 $m$  は、4～40の整数を表す。)

【請求項4】 ラジカル重合性単量体が、下記一般式(3)で表される化合物であることを特徴とする請求項1記載の液晶表示素子用スペーサの製造方法。

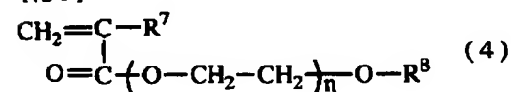
【化3】



(式中、 $\text{R}^5$  は、水素原子又はメチル基を表す。 $\text{R}^6$  は、フッ素含有官能基を表す。)

【請求項5】 ラジカル重合性単量体として、更に、下記一般式(4)で表される化合物を使用することを特徴とする請求項4記載の液晶表示素子用スペーサの製造方法。

【化4】

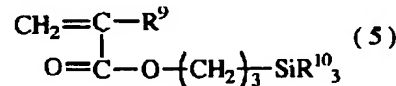


(式中、 $\text{R}^7$  は、水素原子又はメチル基を表す。 $\text{R}^8$

$\text{R}^8$  は、メチル基又は(メタ)アクリル基を表す。 $n$  は、1～50の整数を表す。)

【請求項6】 ラジカル重合性単量体が、下記一般式(5)で表される化合物であることを特徴とする請求項1記載の液晶表示素子用スペーサの製造方法。

【化5】



(式中、 $\text{R}^9$  は、水素原子又はメチル基を表す。 $\text{R}^{10}$  は、メトキシ基、エトキシ基、メチル基又はトリメチルシリル基を表す。)

【請求項7】 種粒子が、顔料又は染料により着色されたものであることを特徴とする請求項1、2、3、4、5又は6記載の液晶表示素子用スペーサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、異常配向防止性、基板への散布性、付着性等の特性と、スペーサに必要な力学強度とを併せ持つ液晶表示素子用スペーサの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来のスペーサを用いたツイステッドネマチック(TN)モードの液晶表示素子は、図1に示されるように、1対の基板8、10と、この基板8と10との間に封入されたネマチック液晶11と、基板8、10の周囲に充填されたシール部材1と、基板8、10の表面に被覆された偏光フィルム12、13とを構成材料とし、上記1対の基板8、10間のギャップを一定に保持するために、基板8、10間にはスペーサ9が配置されているものである。

【0003】上記基板8、10は、ガラス製透明基板2、5の片面にITO膜等からなる透明電極3、6のパターンを形成し、この透明電極3、6及び透明基板2、5の表面にポリイミド膜等からなる配向制御膜4、7を被覆することにより得られる。上記配向制御膜4、7にはラビングによって配向制御処理が施される。

【0004】上記スペーサ9用材料としては、一般に、有機、無機材料が使用される。無機材料からなるスペーサとしては、酸化アルミ、二酸化ケイ素等を含むものが挙げられる(特開昭63-73225号公報、特開平1-599974号公報等)。しかし、従来の無機材料からなるスペーサは、硬度が高いために配向膜を傷つけたり、熱膨張、収縮による厚み変化が基板に追従し難いため、ギャップむらの原因となっていた。

【0005】また、有機材料のスペーサは、配向膜を傷つけない程度の適度な硬度を有し、熱膨張や熱収縮による厚みの変化に追従し易く、更にセル内でのスペーサ移動が少ない等の特性があり、主としてポリスチレン系や

ベンゾグアナミン系のポリマーが用いられている（特開昭60-200228号公報、特開平1-293316号公報等）。更に、粒子の凝集防止を目的として種ポリマーにフッ素含有単量体を吸収させて重合する方法の検討も行われている（特開平4-69645号公報）。

【0006】しかしながら、このようなスペーサを使用して作製された液晶表示素子は、セルの作製直後（以下、「初期状態」という）及び高電圧印加後にスペーサ周りで液晶の異常配向が発生する問題があった。特に、スーパーツイステッドネマチック（STN）液晶を使用した液晶表示素子では、その傾向が顕著となり、均質な画像を保持できない問題があった。この異常配向は、液晶分子がスペーサ周りに配向するためであり、更に、この異常配向の大小は、液晶分子の配向の程度に依存するものと推定されている。

【0007】このような異常配向を解決するための方法が種々検討されている。例えば、特開平6-67182号公報には、スペーサの誘電率を変える方法が開示されている。特開平6-118421号公報には、スペーサの表面組成を変える方法が開示されている。

【0008】しかしながら、異常配向を防止するために重合体の組成を大きく変えてしまうと、スペーサに必要な強度を有しない脆弱な粒子となり、液晶表示素子を組む際に破壊されてしまう問題が発生する。

【0009】また、近年、液晶表示素子の表示品位や表示素子作製のプロセス等の観点から、スペーサには種々の機能が要求されるようになってきた。例えば、液晶表示素子の使用範囲が、室内から車、列車等の乗り物にも広がるにつれて、振動によるスペーサの移動が問題視されるようになり、強固な接着性をもったスペーサが必要とされている。そのほか、製造プロセスの観点から、親水性の有機媒体を用いても凝集することなく基板へ散布することができる溶媒分散性等も重要な性能となっている。

【0010】このような個々の性能は、スペーサに用いる組成をそれぞれ変化させることにより達成することが可能である。ところで、スペーサは、液晶表示素子のガラス基板間のギャップを保つための部材として用いられているので、当然のことながら、これらの性能のほかに、一定の力学強度が必要とされる。しかしながら、異常配向防止や接着性等の性能を重視した組成にした場合には、得られるスペーサは力学強度の弱い粒子になりやすく、逆に強度を重視して異常配向防止や接着性に有効な成分を減少させると、目的の性能が発揮されない問題があった。

【0011】この問題を解決するために、セルギャップ保持部材としての力学強度を内部のコア粒子に持たせて、異常配向防止等の性能を有する成分をコア粒子の表面に形成させたコア-シェル粒子により、各性能を発揮させる方法も検討されている。例えば、特開平7-33

3622号公報には、非イオン性親水性ユニットを表面に形成させるために、反応性の重合分散剤を用いる方法が開示されている。特開平4-96902号公報には、懸濁重合の重合途中で親水性単量体を投入する方法が開示されている。しかし、これらの方法では、表面層を形成させる成分が親水性のものに限定されるうえ、層の厚みや量を制御することが困難であった。また、表面全体を均一に修飾することができなかつたり、シェル層を作るのに複雑な多段階の操作を要求される等の問題もあった。

【0012】特開平7-301810号公報には、活性点を粒子表面に出しておき、そこを起点にしてグラフト鎖を延長して表面層を形成する方法が開示されている。しかし、この方法では、粒子表面に重合開始剤及び二重結合等の反応部位を接合させる反応を行い、それからグラフト鎖を延長させる反応を繰り返す必要があり、操作が煩雑であり、また、反応中に粒子同士の合着が起こる等の問題があった。

【0013】ところで、液晶表示素子の大きさは、年々大きくなる方向に進んでおり、大型パネルをいかに効率よく作製するかが液晶表示素子製造メーカーの技術ポイントとなっている。現状の液晶表示パネルの作製工程において、ガラス基板へ液晶スペーサを散布する方法としては、有機媒体中にスペーサを分散させてから散布する湿式散布法と、スペーサをそのまま散布する乾式散布法との二通りが存在しているが、大型パネルの製造には、湿式散布法が効率的であり、この方法に使用されるスペーサには、散布液への良好な分散性が要求される。特に、最近では、環境への配慮から、散布液がフッ素系の有機媒体から水や親水性の有機媒体へと変化しており、このような親水性媒体においても良好に分散する性能がスペーサに要求されるようになっている。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記に鑑み、異常配向防止性と、スペーサに必要な力学強度とを併せ持つ液晶表示素子用スペーサの製造方法を提供するものであり、更に、基板への散布性、付着性等の特性をも併せ持つ液晶表示素子用スペーサの製造方法を提供するものである。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は、反応媒体中に種粒子を分散させ、更にラジカル重合性単量体を溶解させた後、ラジカル重合開始剤の存在下に重合させることにより、上記種粒子の表面上に上記ラジカル重合性単量体からなる重合体の層を形成させる液晶表示素子用スペーサの製造方法であって、上記反応媒体は、上記ラジカル重合性単量体を溶解するがその生成重合体を溶解しないものである液晶表示素子用スペーサの製造方法である。以下に本発明を詳述する。

【0016】本発明においては、上記ラジカル重合性単

量体が上記反応媒体中又は分散された上記種粒子上で重合を開始し、この重合鎖が、成長するにつれて反応媒体中に溶解できなくなり、上記種粒子表面へ析出する。特に、上記ラジカル重合性単量体が上記種粒子と親和しやすい場合には、より効率よく種粒子表面層で重合が進行する。

【0017】本発明で使用する種粒子は、得られる液晶表示素子用スペーサのコア粒子として機能することから、粒径、粒径分布、力学強度等の種々の性能が要求される。上記種粒子の粒径は、1～10μmが好ましい。

また、上記種粒子の粒径分布は、標準偏差を平均粒径で除したC<sub>v</sub>値で10%以下であることが好ましい。

【0018】上記種粒子は、得られるスペーサの力学強度が10%K値で250～1000となるように選択されることが好ましい。10%K値が250未満であると、粒子の強度が充分でないで、液晶表示素子を組む際にスペーサが破壊されて適切なギャップが出ないことがあり、1000を超えると、液晶表示素子に組み込んだ際に、基板上の配向膜を傷つけて、表示異常が発生することがある。

【0019】ここで、上記10%K値とは、特表平6-503180号公報に準拠し、微小圧縮試験機（島津製作所社製、PCT-200）を用いて、得られた微粒子を、ダイヤモンド製の直径50μmの円柱の平滑端面で圧縮強度0.27g/秒で最大試験過重10gで圧縮し、下記式（1）より求めたものである。

$$K = (3/\sqrt{2}) \cdot F \cdot S^{-3/2} \cdot R^{-1/2} \quad (1)$$

式中、Fは、微粒子の10%圧縮変形における荷重値（kg）を表し、Sは、微粒子の10%圧縮変形における圧縮変位（mm）を表し、Rは、微粒子の半径（mm）を表す。

【0020】上記種粒子としては、例えば、重合性単量体及び架橋性単量体を重合してなる重合体微粒子等が挙げられる。上記重合性単量体としては特に限定されず、例えば、スチレン、α-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン誘導体；塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；アクリロニトリル等の不飽和ニトリル類；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ステアシル、エチレングリコール（メタ）アクリレート、トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、ペンタフルオロプロピル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル誘導体；ブタジエン、イソブレン等の共役ジエン類等が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0021】上記架橋性単量体としては特に限定され

ず、例えば、ジビニルベンゼン、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールプロパントラ（メタ）アクリレート、ジアリルフタレート及びその異性体、トリアリルイソシアヌレート及びその誘導体等が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0022】本発明において、上記架橋性単量体は、得られる液晶表示素子用スペーサの強度を向上させる観点から、全単量体中の30重量%以上を占めることが好ましい。

【0023】上記種粒子としては、上述のほか、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のラジカル重合性単量体の側鎖に反応点を有したものにより粒子を作製し、側鎖部分の架橋反応により充分な力学強度を付与したものを用いてもよい。

【0024】また、上記種粒子は、上記重合性単量体からなる重合体微粒子に限定されず、ベンゾグアナミン、ナイロン等の高分子微粒子；シリカ等の無機微粒子であってもよい。

【0025】本発明において、上記種粒子としては、液晶表示素子のコントラスト向上のために、着色された微粒子を用いることが好ましい。上記着色された微粒子としては、例えば、上記種粒子が、カーボンブラック等の顔料、分散染料、酸性染料、塩基性染料等の染料、金属酸化物等により処理されたもの；微粒子の表面に有機物の膜が形成され高温で分解又は炭化されて着色されたもの等が挙げられる。なお、微粒子を形成する材質自体が色を有している場合には、着色せずにそのまま用いてもよい。

【0026】上記着色された微粒子の製造方法としては、例えば、上記重合性単量体に顔料を分散させることにより得られる組成物を、重合開始剤の存在下に水性媒体中で懸濁重合させる方法等が挙げられる。

【0027】上記顔料としては特に限定されず、例えば、カーボンブラック、黒鉛、鉄黒、クロム緑、コバルト緑、酸化クロム等の無機着色顔料；ブリリアントカーミンBS、レーキカーミンFB、ブリリアントファーストスカーレット、レーキレッド4R、パーマネントレッドR、ファーストレッドFGR、トルイジンマロン、ビスアゾイエロー、ファーストイエローG、ビスアゾオレンジ、バルカンオレンジ、ピラズロンレッド等のアゾ系有機着色顔料又は縮合アゾ系有機着色顔料；フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、フタロシアニングリーン等のフタロシアニン系有機着色顔料；イエローレーキ、ローズレーキ、バイオレットレーキ、ブルーレーキ、グリーンレーキ等の染料レーキ有機着色顔料；キ

ノフタロン系有機着色顔料等が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、2種類以上を併用してもよい。

【0028】上記顔料の配合量は、種粒子となる重合性単量体100重量部に対して1~180重量部が好ましい。1重量部未満であると、濃色に着色しにくくなり、180重量部を超えると、得られる重合体微粒子の機械的強度が低下することがある。より好ましくは3~160重量部である。

【0029】上記重合性単量体に上記顔料を均一に分散させるには、例えば、ボールミル、ビーズミル、サンドミル、アトライター、サンドグライNDER、ナノマイザー等を使用することができる。

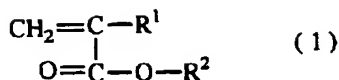
【0030】上記重合性単量体に上記顔料を分散させる場合には、上記顔料の分散性を向上させるために分散剤を添加してもよい。上記分散剤としては特に限定されず、例えば、ポリビニルアルコール、デンプン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリメタクリル酸ナトリウム等の水溶性高分子；硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、タルク、粘土、ケイソウ土、金属酸化物粉末等が挙げられる。上記分散剤の添加量は、重合性単量体100重量部に対して0.01~20重量部が好ましい。

【0031】本発明において、上記種粒子の表面上に重合体の層を形成させるために使用されるラジカル重合性単量体としては特に限定されず、スベアに付与させたい性能を発揮することができる単量体を用いればよく、例えば、親水性を付与したい場合には、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の水酸基を有する単量体；メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等のポリエチレングリコール成分を有する単量体等を用いることができる。疎水性を付与したい場合には、(メタ)アクリル酸ブチル等のアルキル(メタ)アクリレート；トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート等のフッ素含有(メタ)アクリレート；スチレン、p-クロロスチレン等のスチレン誘導体を用いることができる。また、反応部位を与えるために、グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリルアミド等を用いることができる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0032】本発明において、上記ラジカル重合性単量体としては、異常配向防止の性能を付与するために、下記一般式(1)で表される炭素数が6~30の直鎖状又は分岐状のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートであることが好ましい。

【0033】

【化6】



【0034】式中、 $\text{R}^1$  は、水素原子又はメチル基を表す。 $\text{R}^2$  は、炭素数が6~30の直鎖状又は分岐状のアルキル基を表す。

【0035】上記アルキル(メタ)アクリレートのアルキル基の炭素数が6未満であると、種粒子の表面に重合体の層が形成されても異常配向防止の性能が充分ではない場合があり、30を超えると、溶解する溶媒が限定されて実用的でない場合があり、また、実質上、炭素数が30以上の重合性単量体は入手しにくく、その単価も高いため、コスト的に不利である。より好ましくは、8~22である。

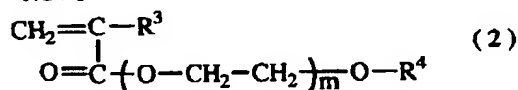
【0036】上記アルキル(メタ)アクリレートとしては、アルキル鎖の炭素数が6~30のものが好ましく、例えば、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸セチル、(メタ)アクリル酸ステアリル等が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0037】上記重合体の層の形成において、上記アルキル(メタ)アクリレートは、共重合可能な他の単量体と併用してもよい。ただし、上記アルキル(メタ)アクリレートの配合量は、全単量体中の50重量%以上であることが好ましい。50重量%未満であると、異常配向防止層としての十分な機能を果たさないことがある。

【0038】上記ラジカル重合性単量体として上記アルキル(メタ)アクリレートを使用する場合には、下記一般式(2)で表される化合物を併用すると基板への散布性及び付着性が向上するため好ましい。

【0039】

【化7】



【0040】式中、 $\text{R}^3$  は、水素原子又はメチル基を表す。 $\text{R}^4$  は、メチル基又は(メタ)アクリル基を表す。 $m$ は、4~40の整数を表す。

【0041】上記一般式(2)で表される化合物は、側鎖部分にエチレングリコール成分を有した単官能又は2官能の(メタ)アクリレートであり、エチレングリコール部分の繰返し数が4~40であることが好ましい。繰返し数が4未満であると、湿式散布時の分散性の向上が充分でないことがあり、40を超えると、生成ポリマーの水系媒体への溶解性が大きく上がり、種粒子に均一な重合体の層を形成しにくくなる。なお、繰返し数の多い重合性単量体は入手しにくく、その単価も高いの

で、コスト的にも不利である。より好ましくは、8~30である。上記一般式(2)で表される化合物は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

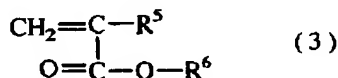
【0042】上記他の単量体として上記一般式(2)で表される化合物を使用する場合には、上記アルキル(メタ)アクリレートと上記一般式(2)で表される化合物との仕込み時の重量比が、80:20~20:80であることが好ましい。上記アルキル(メタ)アクリレートの配合量が20重量%未満であると、形成される重合体の層が異常配向防止層としての機能を果たさないことがあるので好ましくない。また、上記一般式(2)で表される化合物の配合量が20重量%未満であると、水系分散媒へのスパーサの分散性が向上しないことがあるので好ましくない。

【0043】上記一般式(1)で表されるアルキル(メタ)アクリレート及び上記一般式(2)で表される化合物を併用する場合、更に、これらの単量体と共重合可能なその他の単量体を使用してもよい。

【0044】また、本発明においては、上記ラジカル重合性単量体として、下記一般式(3)で表されるフッ素系単量体を使用することが好ましい。

【0045】

【化8】



【0046】式中、R<sup>5</sup>は、水素原子又はメチル基を表す。R<sup>6</sup>は、フッ素含有官能基を表す。

【0047】上記フッ素系単量体としては特に限定されず、例えば、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、オクタフルオロアミル(メタ)アクリレート、ヘプタデカフルオロデシル(メタ)アクリレート、パーフルオロブチルエチル(メタ)アクリレート、2-(N-エチルパーフルオロオクタスルホアミド)エチル(メタ)アクリレート、3-パーフルオロブチル-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-パーフルオロオクチル-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-(パーフルオロ-3-メチルブチル)-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-(パーフルオロ-8-メチルデシル)-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(N-エチルパーフルオロオクタスルホアミド)エチルアクリレート、2-(N-エチルパーフルオロオクタスルホアミド)エチルメタアクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル誘導体等が挙げられる。これらは単独で使用しても

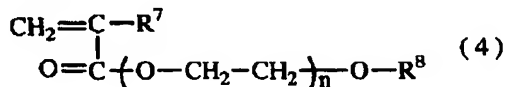
よく、2種以上を併用してもよい。

【0048】上記重合体の層の形成において、上記フッ素系単量体は、共重合可能な他の単量体と併用してもよい。ただし、上記フッ素系単量体の配合量は、全単量体中の10重量%以上であることが好ましい。10重量%未満であると、異常配向防止層としての十分な機能を果たさないことがある。

【0049】上記ラジカル重合性単量体として上記フッ素系単量体を使用する場合には、下記一般式(4)で表される化合物を併用すると基板への散布性及び付着性が向上するため好ましい。

【0050】

【化9】



【0051】式中、R<sup>7</sup>は、水素原子又はメチル基を表す。R<sup>8</sup>は、メチル基又は(メタ)アクリル基を表す。nは、1~50の整数を表す。上記一般式(4)で表される化合物は、側鎖部分にエチレングリコール成分を有した単官能又は2官能の(メタ)アクリレートであり、エチレングリコール部分の繰り返し数が1~50であることが好ましい。繰り返し数が50を超えると、生成ポリマーの水系媒体への溶解性が大きく上がり、種粒子に均一な重合体の層を形成しにくくなり、コスト的にも不利である。上記一般式(4)で表される化合物は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

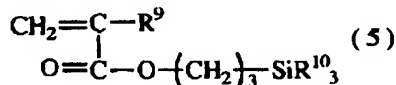
【0052】上記一般式(4)で表される化合物の配合量は、全単量体中の10重量%以上であることが好ましい。10重量%未満であると、散布性及び付着性の向上が充分ではない場合がある。

【0053】上記一般式(3)で表されるフッ素系単量体及び上記一般式(4)で表される化合物を併用する場合、更に、これらの単量体と共重合可能なその他の単量体を使用してもよい。

【0054】また、本発明において、上記ラジカル重合性単量体としては、下記一般式(5)で表されるアクリルシラン化合物を使用することが好ましい。

【0055】

【化10】



【0056】式中、R<sup>9</sup>は、水素原子又はメチル基を表す。R<sup>10</sup>は、メトキシ基、エトキシ基、メチル基又はトリメチルシリル基を表す。

【0057】上記アクリルシラン化合物としては特に限定されず、例えば、γ-メタクリロキシプロピルメチル

ジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、(3-アクリロキシプロピル)トリシラン、(3-アクリロキシプロピル)メチルビス(トリメチルシロキシ)シラン等が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0058】上記重合体の層の形成において、上記アクリルシラン化合物は、共重合可能な他の単量体と併用してもよい。ただし、上記アクリルシラン化合物は、全単量体中の50重量%以上であることが好ましい。50重量%未満であると、異常配向防止層としての十分な機能を果たさないことがある。

【0059】本発明において、異常配向防止性に優れ、スペーサに必要な力学強度を併せ持つ液晶表示素子用スペーサを得ることができるが、更に、基板への付着性、散布性等の優れた特性をも併せ持つ液晶表示素子用スペーサを得るためには、表面上に重合体の層を形成させるために使用されるラジカル重合性単量体を選択すればよい。

【0060】本発明においては、上記重合体の層の形成において、上記ラジカル重合性単量体に架橋性単量体を加えてもよい。上記架橋性単量体としては、上記種粒子の重合で用いられるもの等が挙げられる。

【0061】本発明で使用する反応媒体は、上記ラジカル重合性単量体を溶解するが、その生成重合体を溶解しないものであり、使用するラジカル重合性単量体の種類によって選択されるが、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン等のケトン類；ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の炭化水素等が挙げられる。更に、これら同士の混合溶媒、これらと互いに相溶しあう他の有機溶剤との混合溶媒又は水との混合溶媒として用いることができるが、特に限定されない。

【0062】本発明で使用するラジカル重合開始剤としては特に限定されず、例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、オルソクロロ過酸化ベンゾイル、オルソメトキシ過酸化ベンゾイル、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、 $t$ -ブチルパーオキサイド等の有機過酸化物質；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系化合物等が挙げられる。上記ラジカル重合開始剤の使用量は、通常、ラジカル重合性単量体100重量部に対して、0.1~10重量部が好ましい。

【0063】本発明においては、上記反応媒体中に上記種粒子を分散させ、更に上記ラジカル重合性単量体を溶

解させて、重合を開始させる。上記種粒子の仕込量は、上記反応媒体中に上記種粒子が0.1~100重量%となる量にすればよい。上記ラジカル重合性単量体の使用量は、使用する単量体の種類や形成させる表面層の厚みにより決定されるが、種粒子100重量部に対して10~100重量部添加することにより、種粒子の表面に均一に重合体の層を形成させることができる。

【0064】上記ラジカル重合性単量体及び上記ラジカル重合開始剤は、全量を最初に仕込んでよいし、一部を仕込んでから残りを段階的に又は連続的に後から供給してもよい。上記重合に際しては、酸素による重合抑制を防止するために、反応系を窒素等の不活性ガスで置換して行ってもよい。

【0065】上記重合においては、必要に応じて、分散安定剤を用いることもできる。上記分散安定剤としては上記反応媒体中に可溶の高分子であれば特に限定されず、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシド等が挙げられる。また、ノニオン性界面活性剤又はイオン性界面活性剤も適宜使用される。

【0066】本発明により得られる液晶表示素子用スペーサは、例えば、図1に示したように、配向膜及び透明電極が配置された2枚のガラス基板が、液晶表示素子用スペーサを介して対向され、上記ガラス基板間に液晶が封入されてなる液晶表示素子に好適に用いられる。

【0067】本発明においては、表面層を形成するラジカル重合性単量体の親水性や疎水性に影響されず、簡便にコーシェルタイプの液晶表示素子用スペーサを得ることができる。本発明により得られる液晶表示素子用スペーサは、表面層に異常配向防止性が付与されており、力学強度も良好である。また、更に、得られる液晶表示素子用スペーサにおいて、側鎖部分にエチレングリコール成分を有した単官能又は2官能の(メタ)アクリレートを用いることにより、基板への散布性及び付着性の性能も簡単に付与できる。

【0068】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

#### 【0069】実施例1

##### 種粒子の作製

ポリビニルアルコール3%水溶液800重量部に、ジビニルベンゼン(以下、「DVB」という)100重量部及び過酸化ベンゾイル2重量部の混合液を加えてホモジナイザーにて攪拌して粒度調整を行った。その後、この混合液を反応容器に移し、攪拌しながら窒素気流下にて80℃まで昇温して15時間反応を行った。得られた微粒子を熱イオン交換水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行った。得られた微粒子は平均粒径=6.0 $\mu$



m、Cv値=5であり、この微粒子を種粒子として次の操作を行った。

#### 【0070】液晶表示素子用スぺーサの作製

セバブルフラスコにエタノール250重量部を入れ、ポリビニルピロリドン1重量部を加えて完全に溶解させた。更に上記操作によって得られた種粒子4重量部を加えて、攪拌により充分分散させた。ここに、ラウリルメタクリレート（以下、「LMA」という）2重量部及びイオン交換水80重量部を加えて、均一に攪拌を行った。系に窒素ガスを導入し、室温にて24時間攪拌を続けた。次に、重合開始剤としてV-65（和光純薬工業社製）0.023重量部をエタノール30重量部に溶解させてから系に添加し、その後、系を60℃まで昇温した。攪拌を行いながら24時間重合を続けた。重合終了後、反応液を取り出し、3μmのメンブランフィルターにて微粒子と反応液とをろ別した。この微粒子をエタノールにて充分洗浄し、真空乾燥機にて減圧乾燥を行った。

【0071】表面層を確認するため、TOF-SIMS（Charles Evans社製、飛行時間型二次イオン質量分析計）により分析した結果、マイナス85にメタクリル基固有のマスピークが観察され、マイナス183にLMA固有のマスピークが観察された。DVBに由来するプラス115のピークは観察されなかった。これより微粒子の表面層にはLMAの層が形成されているものと判断された。

#### 【0072】液晶表示素子の評価

上記方法で合成したスぺーサを用いて基板サイズ50（mm）×50（mm）、セルギャップ6.0μmのSTN型液晶表示素子を作製した後、以下のようにしてセル評価を行った。まず、液晶表示素子にAC3Vの電圧を印加して初期状態のセル表示特性を偏光顕微鏡で観察し、ついで、液晶表示素子に400Hz、50Vの電圧を5秒間印加し、その後、3Vの電圧を印加して電圧印加状態でのセル表示特性を偏光顕微鏡で観察し、電圧印加後にスぺーサ周辺で光抜けが起きた場合に異常配向発生と評価した。結果を表1に示した。

#### 【0073】力学強度の評価

微小圧縮試験器（島津製作所製、PCT-200）を用いて、得られた微粒子を、ダイヤモンド製の直径50μmの円柱の平滑端面で圧縮強度0.27g/秒で最大試験過重10gで圧縮し、上記式（1）よりK値を測定した。結果を表1に示した。

#### 【0074】実施例2

実施例1で得られた微粒子を種粒子として次の操作を行った。

#### 液晶表示素子用スぺーサの作製

セバブルフラスコにエタノール150重量部を入れ、ポリビニルピロリドン1重量部を加えて完全に溶解させた。更に実施例1で得られた種粒子4重量部を加えて、

攪拌により充分分散させた。ここに、ブチルメタクリレート（以下、「BMA」という）2重量部及びイオン交換水150重量部を加えて、均一に攪拌を行った。系に窒素ガスを導入し、室温にて24時間攪拌を続けた。次に、重合開始剤としてV-65（和光純薬工業社製）0.023重量部をエタノール30重量部に溶解させてから系に添加し、その後、系を60℃まで昇温した。攪拌を行いながら24時間重合を続けた。重合終了後、反応液を取り出し、3μmのメンブランフィルターにて微粒子と反応液とをろ別した。この微粒子をエタノールにて充分洗浄し、真空乾燥機にて減圧乾燥を行った。

【0075】得られた微粒子を用いてTOF-SIMSにて分析した結果、マイナス85にメタクリル基固有のマスピークが観察された。DVBに由来するプラス115のピークは観察されなかった。これより微粒子表面にBMAの層が形成されているものと判断された。また、液晶表示素子の評価及び力学強度の評価を実施例1と同様に行い、結果を表1に示した。

#### 【0076】実施例3

20 テトラメチロールメタントリアクリレート60重量部、DVB20重量部及びアクリロニトリル20重量部を均一に混合し、カーボンブラック12重量部を添加し、ビーズミルを用いて48時間かけてカーボンブラックを均一分散させた。この単量体混合物に過酸化ベンゾイル2重量部を均一に混合し、更にこれをポリビニルアルコール3%水溶液850重量部に投入した。よく攪拌して粒度調整を行った後に、この混合液を反応容器に移し、窒素気流下にて80℃まで昇温し、15時間反応を行った。得られた微粒子を熱イオン交換水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行った。得られた微粒子は平均粒径=6.0μm、Cv値=5であった。この微粒子を種粒子として、実施例1と同様の液晶表示素子用スぺーサ作製操作を行った。表面層を確認するため、TOF-SIMSにより分析した結果、マイナス85にメタクリル基固有のマスピークが観察され、マイナス183にLMA固有のマスピークが観察された。DVBに由来するプラス115のピークは観察されなかった。これより微粒子の表面層にはLMAの層が形成されているものと判断された。また、液晶表示素子の評価及び力学強度の評価を実施例1と同様に行い、結果を表1に示した。

#### 【0077】実施例4

液晶表示素子用スぺーサ作製時の重合性単量体として、LMAの代わりにステアリルメタクリレートを用いたこと以外は実施例1と同様の操作を行った。得られた微粒子を用いて、液晶表示素子の評価及び力学強度の評価を実施例1と同様に行い、結果を表1に示した。

#### 【0078】実施例5

液晶表示素子用スぺーサ作製時の重合性単量体として、LMAのかわりに2-エチルヘキシルメタクリレートを用いたこと以外は実施例1と同様の操作を行った。得ら

れた微粒子を用いて、液晶表示素子の評価及び力学強度の評価を実施例1と同様に行い、結果を表1に示した。

#### 【0079】実施例6

テトラメチロールメタントリアクリレート60重量部、DVB20重量部及びアクリロニトリル20重量部を均一に混合し、これにカーボンブラック12重量部を添加し、ビーズミルを用いて48時間かけてカーボンブラックを均一に分散させた。この単量体混合物に過酸化ベンゾイル2重量部を均一に混合し、更にこれをポリビニルアルコール3%水溶液850重量部に投入した。よく攪拌して粒度調整を行った後に窒素気流下にて80℃まで昇温し、15時間反応を行った。得られた微粒子を熱イオン交換水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行った。得られた微粒子は平均粒径=6.0μm、Cv値=5であった。この微粒子を種粒子として、実施例4と同様に液晶表示素子用スぺーサの作製操作を行った。得られた微粒子を用いて、液晶表示素子の評価及び力学強度の評価を実施例1と同様に行い、結果を表1に示した。

#### 【0080】実施例7

種粒子として平均粒径6.0μmのシリカ微粒子(宇部日東化成社製、ハイブレンカ)を用いたこと以外は実施例4と同様の操作を行った。得られた微粒子を用いて液晶表示素子の評価及び力学強度の評価を実施例1と同様に行い、結果を表1に示した。

#### 【0081】比較例1

界面活性剤ハイテノールN-08(第一工業製薬社製)3%水溶液800重量部に、LMA80重量部、DVB20重量部及び過酸化ベンゾイル2重量部の混合液を加え、ホモジナイザーにて攪拌して粒度調整を行った。その後、この混合液を反応容器に移し、攪拌しながら窒素気流下にて80℃まで昇温して15時間反応を行った。得られた微粒子を熱イオン交換水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行った。得られた微粒子は平均粒径=6.0μm、Cv値=5であった。表面層を確認するため、TOF-SIMSにより分析した結果、マイナス85にメタクリル基固有のマスピークが観察され、マイナス183にLMA固有のマスピークが観察された。またDVBに由来するプラス115のピークも観察された。これより微粒子の表面層にはLMA及びDVBの両方が現れているものと判断された。また、液晶表示素子の評価及び力学強度の評価を実施例1と同様に行い、結果を表1に示した。

#### 【0082】比較例2

ポリビニルアルコール3%水溶液800重量部に、スチレン40重量部、DVB60重量部及び2,2-アゾビスイソブチロニトリル(以下、「AIBN」という)1重量部の混合液を加えてホモジナイザーにて攪拌して粒度調整を行った。その後、この混合液を反応容器に移

し、攪拌しながら窒素気流下にて80℃まで昇温して2時間反応を行った。このときの重合率を重量法で求めたところ、約30%であった。この重合系にAIBN1重量部、ポリエチレングリコールモノメタクリレート(平均エチレングリコール付加モル数n=9)50重量部、ラウリル硫酸ナトリウム1.5重量部及びイオン交換水200重量部からなる混合液をホモジナイザーにて処理した乳化液を添加し、攪拌しながら窒素気流下にて80℃で、更に12時間重合を行った。得られた微粒子を熱イオン交換水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行った。得られた微粒子は平均粒径=6.0μm、Cv値=5であった。得られた微粒子を用いてTOF-SIMSにて分析した結果、マイナス85にメタクリル基固有のマスピークが観察され、プラス45にエチレングリコール固有のマスピークが観察された。これより微粒子表面にポリエチレングリコールモノメタクリレートの層が形成されているものと判断された。液晶表示素子の評価及び力学強度の評価を実施例1と同様に行い、結果を表1に示した。

#### 20 【0083】比較例3

重合途中に加えるポリエチレングリコールモノメタクリレートをLMAに変えたこと以外は比較例2と同様の操作を行った。表面層を確認するため、TOF-SIMSにより分析した結果、メタクリル基固有のマイナス85、LMA固有のマイナス183のマスピークは観察されなかった。これよりLMA層は表面に形成されていないものと判断された。液晶表示素子の評価及び力学強度の評価を実施例1と同様に行い、結果を表1に示した。

#### 30 【0084】比較例4

ヒドロキシプロピルセルロース30重量部、スチレン8重量部、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン4重量部及びAIBN0.1重量部をエタノール250重量部に溶解させ、反応器に移して65℃、10時間、窒素気流下で重合を行った。得られた微粒子は平均粒径5.8μm、Cv値=4であった。この微粒子を洗浄後、酸にて処理し、微粒子表面にシラノール基(Si-OH)を生成させた。上記の処理にて得られた微粒子10重量部に対し、トルエン20重量部及びメルカプトプロピルトリメトキシシラン30重量部を一括で仕込み、80℃にて6時間反応させ、微粒子表面にメルカプト基(SH)を形成させた。

【0085】更にこの微粒子10重量部に、メチルエチルケトン20重量部及びメタクリロイルイソシアナートの30%トルエン溶液3gを一括で仕込み、120℃で2時間反応させて、微粒子表面にビニル基を導入した。更にこの微粒子1重量部に対し、メチルエチルケトン20重量部、ト-ブチルパーオキシアリルカーボネートの70%トルエン溶液5重量部、LMA15重量部及びAIBN0.2重量部を一括で仕込み、窒素気流下80℃

まで昇温して4時間反応させた。表面層を確認するため、TOF-SIMSにより分析した結果、マイナス85にメタクリル基固有のマスピークが観察され、マイナス183にLMA固有のマスピークが観察された。これより微粒子の表面層にはLMAが現れているものと判断された。液晶表示素子の評価及び力学強度の評価を実施例1と同様に行い、結果を表1に示した。この製造方法は、反応操作が多く、作業は煩雑で、反応過程で微\*

\*粒子同士の凝集も発生した。

【0086】比較例5

実施例1で得られた種粒子をそのまま用いて液晶表示素子の評価、力学強度の評価を行い、結果を表1に示した。

【0087】

【表1】

|     |   | 液晶表示素子評価    | 10% K 値<br>(kg/mm <sup>2</sup> ) | 合成方法                   | 表面組成                     |
|-----|---|-------------|----------------------------------|------------------------|--------------------------|
| 実施例 | 1 | 異常配向発生せず    | 440                              | 分散シード<br>(DVB)         | LMA                      |
|     | 2 | ごく一部に異常配向発生 | 440                              | 分散シード<br>(DVB)         | BMA                      |
|     | 3 | 異常配向発生せず    | 460                              | 分散シード<br>(BBP)         | LMA                      |
|     | 4 | 異常配向発生せず    | 420                              | 分散シード<br>(DVB)         | SMA                      |
|     | 5 | 異常配向発生せず    | 420                              | 分散シード<br>(DVB)         | 2-エチルヘキシル<br>メタクリレート     |
|     | 6 | 異常配向発生せず    | 430                              | 分散シード<br>(BBP)         | SMA                      |
|     | 7 | 異常配向発生せず    | 750                              | 分散シード<br>(シリカ)         | SMA                      |
| 比較例 | 1 | 異常配向発生せず    | 120                              | 懸濁重合(LMA/DVB=8/2)      | LMA/DVB=8/2              |
|     | 2 | 異常配向発生      | —                                | 懸濁二段重合<br>(St/DVB=4/6) | ネオエチレングリコール<br>モノメタクリレート |
|     | 3 | 異常配向発生      | —                                | 懸濁二段重合<br>(St/DVB=4/6) | LMA                      |
|     | 4 | 異常配向発生せず    | —                                | 他社方法                   | LMA                      |
|     | 5 | 異常配向発生      | 420                              | 懸濁重合<br>(DVB)          | DVB                      |

【0088】上記の結果から明らかであるように、本発明により、高い力学強度を保持したまま、種々の表面層をもつ液晶表示素子用スペーサを作製することができた。一方、比較例1のように、1段階の重合でも表面に出したい組成(比較例1においては、LMA)を多量に仕込めば、その組成を表面に出すことができるが、力学強度を維持することは困難であった。比較例2、3のように、重合途中で表面層にしたい組成を乳化して添加する場合、比較例2のように親水性の高い単量体では可能であるが、比較例3のように疎水性の強い単量体では困

難であった。比較例4のように、表面に反応部位を導入して、グラフト反応により表面層を形成することも可能であるが、操作は煩雑であり、収率の低下や微粒子の凝集等の問題が発生した。比較例5のように、異常配向防止層により被覆されていない種粒子の場合には、異常配向が発生した。

【0089】実施例8

セパラブルフラスコにエタノール250重量部を入れ、ポリビニルピロリドン1重量部を加えて完全に溶解させた。更に実施例1で得られた種粒子を4重量部加えて、

攪拌により充分分散させた。ここに、ステアリルメタクリレート（以下、「SMA」という）を1.4重量部とライトエステル9EG（共栄社化学社製、エチレングリコールジメタクリレート、平均エチレングリコール付加モル数 $n=9$ ）0.6重量部及びイオン交換水80重量部を加えて均一に攪拌混合させた。系に窒素ガスを導入し、室温にて24時間攪拌を続けた。次に、重合開始剤としてV-65（和光純薬工業社製）0.023重量部をエタノール30重量部に溶解させてから系に添加し、その後、系を60℃まで昇温した。攪拌を行いながら、24時間重合を続けた。重合終了後、反応液を取り出し、3μmのメンブランフィルターにて粒子と反応液とをろ別した。この粒子をエタノールにて充分洗浄し、真空乾燥機にて減圧乾燥を行った。この粒子を用いて、液晶表示装置の評価及び力学強度の評価を実施例1と同様にして行い、下記に従って、湿式散布性及び付着性の評価を行った。結果を表2に示した。

#### 【0090】湿式散布性の評価

合成したスぺーサ1gを、水：イソプロピルアルコール（以下、「IPA」という）=5：5の散布液50gに分散し、スぺーサ湿式散布機を用いて15cm角のガラス板に散布した。評価は、この散布したガラス板の36カ所を拡大鏡にて観察し、8個以上スぺーサが凝集した数を数えて、次式により湿式散布性の指標となるXaを求めた。

$$Xa = A / 36$$

式中、Aは、8個以上スぺーサが凝集した数を表す。

#### 【0091】付着性の評価

ポリイミド配向膜付きガラス基板上にスぺーサを散布し、95℃×1時間の熱処理後、エアブロー（3kg/cm<sup>2</sup>×5sec）を行った前後のスぺーサ数を比較し、残留率として評価した。

#### 【0092】実施例9

液晶表示素子用スぺーサの作製時の重合性単量体として、ライトエステル9EGの代わりにライトエステル130MA（共栄社化学社製、メトキシエチレングリコールメタクリレート、平均エチレングリコール付加モル数 $n=9$ ）を用いたこと以外は実施例8と同様の操作を行った。得られた粒子を用いて、液晶表示装置の評価及び力学強度の評価を実施例1と同様にして行い、湿式散布性及び付着性の評価を実施例8と同様にして行った。結果を表2に示した。

#### 【0093】実施例10

液晶表示素子用スぺーサの作製時の重合性単量体として、SMAを1.5重量部とし、ライトエステル9EG0.6重量部の代わりにライトエステル130MA1.5重量部を用いたこと以外は実施例8と同様の操作を行った。得られた粒子を用いて、液晶表示装置の評価及び力学強度の評価を実施例1と同様にして行い、湿式散布性及び付着性の評価を実施例8と同様にして行った。結

果を表2に示した。

#### 【0094】実施例11

液晶表示素子用スぺーサの作製時の重合性単量体として、ライトエステル9EGの代わりに041MA（共栄社化学社製、メトキシエチレングリコールメタクリレート、平均エチレングリコール付加モル数 $n=30$ ）を用いたこと以外は実施例8と同様の操作を行った。得られた粒子を用いて、液晶表示装置の評価を実施例1と同様にして行い、湿式散布性及び付着性の評価を実施例8と同様にして行った。結果を表2に示した。

#### 【0095】実施例12

液晶表示素子用スぺーサの作製時の重合性単量体として、SMAの代わりにLMAを用いたこと以外は実施例8と同様の操作を行った。得られた粒子を用いて、液晶表示装置の評価を実施例1と同様にして行い、湿式散布性及び付着性の評価を実施例8と同様にして行った。結果を表2に示した。

#### 【0096】実施例13

セバブルフラスコにエタノール250重量部を入れ、ポリビニルピロリドン1重量部を加えて完全に溶解させた。更に実施例5で得られた種粒子を4重量部加えて、攪拌により充分分散させた。ここに、SMA1重量部、LMA0.6重量部、ライトエステル130MA0.4重量部及びイオン交換水80重量部を加えて、均一に攪拌を行った。系に窒素ガスを導入し、室温にて24時間攪拌を続けた。次に、重合開始剤としてV-65（和光純薬工業社製）0.023重量部をエタノール30重量部に溶解させてから系に添加し、その後、系を60℃まで昇温した。攪拌を行いながら24時間重合を続けた。重合終了後、反応液を取り出し、3μmのメンブランフィルターにて粒子と反応液とをろ別した。この粒子をエタノールにて充分洗浄し、真空乾燥機にて減圧乾燥を行った。この粒子を用いて、液晶表示装置の評価を実施例1と同様にして行い、湿式散布性及び付着性の評価を実施例8と同様にして行った。結果を表2に示した。

#### 【0097】比較例6

界面活性剤ハイテノールN-08（第一工業製薬社製）3%水溶液800重量部にステアリルメタクリレート50重量部、ライトエステル130MA20重量部、DVB30重量部及び過酸化ベンゾイル2重量部の混合液を加え、ホモジナイザーにて攪拌して粒度調整を行った。その後、攪拌しながら窒素気流下にて80℃まで昇温し、15時間反応を行った。得られた微粒子を熱イオン交換水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行った。得られた粒子は平均粒径=6.0μm、Cv値=5であった。得られた粒子を用いて、液晶表示装置の評価及び力学強度の評価を実施例1と同様にして行い、湿式散布性及び付着性の評価を実施例8と同様にして行った。結果を表2に示した。

#### 【0098】

【表2】

|             |    | 液晶表示素子評価(50V<br>印加時の観察結果) | 10% K 値<br>(kg/mm <sup>2</sup> ) | 湿式散布<br>性 X a | 付着性 | 合成方法                    | 表面組成                     |
|-------------|----|---------------------------|----------------------------------|---------------|-----|-------------------------|--------------------------|
| 実<br>施<br>例 | 8  | 異常配向発生せず                  | 440                              | 1.93          | 69  | 分散シード<br>(DVB)          | SMA/9EG=<br>14/6         |
|             | 9  | 異常配向発生せず                  | 440                              | 1.71          | 80  | 分散シード<br>(DVB)          | SMA/130MA<br>=14/6       |
|             | 10 | 異常配向発生せず                  | 440                              | 1.25          | 83  | 分散シード<br>(DVB)          | SMA/130MA<br>=1/1        |
|             | 11 | 異常配向発生せず                  | 440                              | 1.81          | 80  | 分散シード<br>(DVB)          | SMA/041MA<br>=14/6       |
|             | 12 | 異常配向発生せず                  | 440                              | 2.06          | 75  | 分散シード<br>(DVB)          | LMA/9EG<br>=14/6         |
|             | 13 | 異常配向発生せず                  | 430                              | 2.00          | 72  | 分散シード<br>(BBP)          | SMA/LMA/13<br>0MA=10/6/4 |
| 比較例<br>6    |    | 異常配向発生せず                  | 120                              | 1.02          | 58  | 懸濁重合(SMA<br>/130MA/DVB) | SMA/130MA<br>/DVB=5/2/3  |

## 【0099】実施例14

セバブルフラスコにエタノール150重量部を入れ、ポリビニルピロリドン1重量部を加えて完全に溶解させた。更に実施例1で得られた種粒子を4重量部加えて、攪拌により充分分散させた。ここに、ペンタフルオロプロピルメタクリレート（以下、「FPMA」という）を2重量部とイオン交換水180重量部とを加えて均一に攪拌を行った。系に窒素ガスを導入し、室温にて24時間攪拌を続けた。次に、重合開始剤としてV-65（和光純薬工業社製）1.023重量部をエタノール30重量部に溶解させてから系に添加し、その後、系を60℃まで昇温した。攪拌を行いながら24時間重合を続けた。重合終了後、反応液を取り出し、3μmのメンブランフィルターにて粒子と反応液とをろ別した。この粒子をエタノールにて充分洗浄し、真空乾燥機にて減圧乾燥を行った。この粒子を用いて、液晶表示装置の評価及び力学強度の評価を実施例1と同様にして行った。結果を表3に示した。

## 【0100】実施例15

液晶表示素子用スペーサ作製時の重合性単量体として、FPMAの代わりに2-（N-エチルパーフルオロオクタスルホアミド）エチルアクリレート（3M社製、FX-13）を用いたこと以外は実施例14と同様の操作を行った。得られた粒子を用いて、液晶表示装置の評価及び力学強度の評価を実施例1と同様にして行った。結果を表3に示した。

## 【0101】実施例16

液晶表示素子用スペーサ作製時の重合性単量体として、

FPMAを0.2重量部とし、更にブチルメタクリレート1.8重量部を用いたこと以外は実施例14と同様の操作を行った。得られた粒子を用いて、液晶表示装置の評価及び力学強度の評価を実施例1と同様にして行った。結果を表3に示した。

## 【0102】実施例17

実施例5で得られた種粒子を用いて、実施例14と同様の液晶表示素子用スペーサの作製操作を行った。得られた粒子を用いて、液晶表示装置の評価及び力学強度の評価を実施例1と同様にして行った。結果を表3に示した。

## 【0103】実施例18

種粒子として6.0μmのシリカ粒子（宇部日東化成社製、ハイプレシカ）を用いたこと以外は実施例14と同様の操作を行った。得られた粒子を用いて、液晶表示装置の評価及び力学強度の評価を実施例1と同様にして行った。結果を表3に示した。

## 【0104】比較例7

界面活性剤ハイテノールN-08（第一工業製薬社製）3%水溶液800重量部に、ペンタフルオロプロピルメタクリレート70重量部、DVB30重量部及び過酸化ベンゾイル2重量部の混合液を加え、ホモジナイザーにて攪拌して粒度調整を行った。その後、攪拌しながら窒素気流下にて80℃まで昇温し、15時間反応を行った。得られた微粒子を熱イオン交換水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行った。得られた粒子は平均粒径=6.0μm、Cv値=5であった。得られた粒子を用いて、液晶表示装置の評価及び力学強度の評価を実施例

1と同様にして行った。結果を表3に示した。

\*【表3】

【0105】

\*

|             |    | 液晶表示<br>素子評価 | 10% K 値<br>(kg/mm <sup>2</sup> ) | 合成方法               | 表面組成             |
|-------------|----|--------------|----------------------------------|--------------------|------------------|
| 実<br>施<br>例 | 14 | 異常配向<br>発生せず | 420                              | 分散シード<br>(DVB)     | FPMA             |
|             | 15 | 異常配向<br>発生せず | 420                              | 分散シード<br>(DVB)     | FX-13            |
|             | 16 | 異常配向<br>発生せず | 420                              | 分散シード<br>(DVB)     | FPMA/BMA<br>=1/9 |
|             | 17 | 異常配向<br>発生せず | 430                              | 分散シード<br>(BBP)     | FPMA             |
|             | 18 | 異常配向<br>発生せず | 750                              | 分散シード<br>(シリカ)     | FPMA             |
| 比較例<br>7    |    | 異常配向<br>発生せず | 120                              | 懸濁重合<br>(FPMA/DVB) | FPMA/DVB<br>=7/3 |

#### 【0106】実施例19

セバラブルフラスコにエタノール150重量部を入れ、ポリビニルピロリドン1重量部を加えて完全に溶解させた。更に実施例1で得られた種粒子を4重量部加えて、攪拌により充分分散させた。ここに、FPMA（ダイキン化成製品販売社製、M-1210）1.2重量部、ライトエステル130MA0.8重量部、イオン交換水180重量部を加えて、均一に攪拌を行った。系に窒素ガスを導入し、室温にて24時間攪拌を続けた。次に、重合開始剤としてV-65（和光純薬工業社製）0.023重量部をエタノール30重量部に溶解させてから系に添加し、その後、系を60℃まで昇温した。攪拌を行いながら24時間重合を続けた。重合終了後、反応液を取り出し、3μmのメンブランフィルターにて粒子と反応液とをろ別した。この粒子をエタノールにて充分洗浄し、真空乾燥機にて減圧乾燥を行った。この粒子を用いて、液晶表示装置の評価及び力学強度の評価を実施例1と同様にして行い、湿式散布性の評価及び付着性の評価を実施例8と同様にして行った。結果を表4に示した。

#### 【0107】実施例20

液晶表示素子用スぺーサ作製時の重合性単量体として、FPMAの代わりに2-（N-エチルパーフルオロオクタスルホアミド）エチルアクリレート（3M社製、FX-13）を用いたこと以外は実施例19と同様の操作を行った。得られた粒子を用いて、液晶表示装置の評価及び力学強度の評価を実施例1と同様にして行い、湿式散布性の評価及び付着性の評価を実施例8と同様にして行った。結果を表4に示した。

#### 【0108】実施例21

液晶表示素子用スぺーサ作製時の重合性単量体として、FPMAを1.0重量部とし、ライトエステル130M

20 A0.8重量部の代わりにライトエステル9EG0.6重量部及びn-ブチルメタクリレート（共栄社化学社製、ライトエステルNB）0.4重量部を用いたこと以外は実施例19と同様の操作を行った。得られた粒子を用いて、液晶表示装置の評価及び力学強度の評価を実施例1と同様にして行い、湿式散布性の評価及び付着性の評価を実施例8と同様にして行った。結果を表4に示した。

#### 【0109】実施例22

実施例5で得られた種粒子を用いて、実施例19と同様の操作を行った。得られた粒子を用いて、液晶表示装置の評価及び力学強度の評価を実施例1と同様にして行い、湿式散布性の評価及び付着性の評価を実施例8と同様にして行った。結果を表4に示した。

#### 【0110】実施例23

種粒子として6.0μmのシリカ粒子（宇部日東化成社製、ハイプレシカ）を用いたこと以外は実施例19と同様の操作を行った。得られた粒子を用いて、液晶表示装置の評価及び力学強度の評価を実施例1と同様にして行い、湿式散布性の評価及び付着性の評価を実施例8と同様にして行った。結果を表4に示した。

#### 【0111】比較例8

界面活性剤ハイテノールN-08（第一工業製薬社製）3%水溶液800重量部にペンタフルオロプロピルメタクリレート50重量部、ライトエステル130MA20重量部、DVB30重量部及び過酸化ベンゾイル2重量部の混合液を加え、ホモジナイザーにて攪拌して粒度調整を行った。その後、攪拌しながら窒素気流下にて80℃まで昇温し、15時間反応を行った。得られた微粒子を熱イオン交換水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行った。得られた粒子は平均粒径=6.0μm、Cv

値=5であった。得られた粒子を用いて、液晶表示装置の  
 評価及び力学強度の評価を実施例1と同様に行  
 い、湿式散布性及び付着性の評価を実施例8と同様にし\*

\*で行った。結果を表4に示した。

【0112】

【表4】

|             |    | 液晶表示<br>素子評価 | 10% K 値<br>(kg/mm <sup>2</sup> ) | 湿式散布<br>性 X a | 付着性 | 合成方法                     | 表面組成                     |
|-------------|----|--------------|----------------------------------|---------------|-----|--------------------------|--------------------------|
| 実<br>施<br>例 | 19 | 異常配向<br>発生せず | 420                              | 1.42          | 65  | 分散シード<br>(DVB)           | FPMA/130MA<br>=6/4       |
|             | 20 | 異常配向<br>発生せず | 420                              | 0.86          | 70  | 分散シード<br>(DVB)           | FX-13/130M<br>A=6/4      |
|             | 21 | 異常配向<br>発生せず | 420                              | 1.34          | 60  | 分散シード<br>(DVB)           | FPMA/9EC/B<br>MA=10/6/4  |
|             | 22 | 異常配向<br>発生せず | 430                              | 1.05          | 64  | 分散シード<br>(BBP)           | FPMA/130MA<br>=6/4       |
|             | 23 | 異常配向<br>発生せず | 750                              | 0.98          | 63  | 分散シード<br>(シリカ)           | FPMA/130MA<br>=6/4       |
| 比較例<br>8    |    | 異常配向<br>発生せず | 120                              | 1.02          | 58  | 懸濁重合(FPM<br>A/130MA/DVB) | FPMA/130MA<br>/DVB=5/2/3 |

#### 【0113】実施例24

セパラブルフラスコにエタノール250重量部を入れ、  
 ポリビニルピロリドン1重量部を加えて完全に溶解させ  
 た。更に実施例1で得られた種粒子を4重量部加えて、  
 攪拌により充分分散させた。ここに、(3-アクリロキシ  
 シプロピル)トリス(トリメチルシロキサン)シランを  
 2重量部とイオン交換水80重量部とを加えて、均一に  
 攪拌を行った。系に窒素ガスを導入し、室温にて24時  
 間攪拌を続けた。次に、重合開始剤としてV-65(和  
 光純薬工業社製)0.023重量部をエタノール30重  
 量部に溶解させてから系に添加し、その後、系を60℃  
 まで昇温した。攪拌を行いながら24時間重合を続け  
 た。重合終了後、反応液を取り出し、3μmのメンブ  
 ランフィルターにて粒子と反応液とをろ別した。この粒子  
 をエタノールにて充分洗浄し、真空乾燥機にて減圧乾燥  
 を行った。この粒子を用いて、液晶表示装置の評価及び  
 力学強度の評価を実施例1と同様に行った。結果を  
 表5に示した。

#### 【0114】実施例25

液晶表示素子用スベサ作製時の重合性単量体として、  
 (3-アクリロキシシプロピル)トリス(トリメチルシロ  
 キサン)シランの代わりに(3-アクリロキシシプロピ  
 ル)メチルビス(トリメチルシロキシ)シランを用いた  
 こと以外は実施例24と同様の操作を行った。得られた  
 粒子を用いて、液晶表示装置の評価及び力学強度の評価  
 を実施例1と同様に行った。結果を表5に示した。

#### 【0115】実施例26

実施例5で得られた種粒子を用いて、実施例24と同様  
 の操作を行った。得られた粒子を用いて、液晶表示装置  
 の評価及び力学強度の評価を実施例1と同様に行っ  
 た。結果を表5に示した。

#### 【0116】実施例27

種粒子として6.0μmのシリカ粒子(宇部日東化成社  
 製、ハイプレシカ)を用いたこと以外は実施例24と同  
 様の操作を行った。得られた粒子を用いて、液晶表示装  
 置の評価及び力学強度の評価を実施例1と同様に行っ  
 た。結果を表5に示した。

#### 【0117】比較例9

界面活性剤ハイテノールN-08(第一工業製薬社製)  
 3%水溶液800重量部に、(3-アクリロキシシプロピ  
 ル)トリス(トリメチルシロキサン)シラン80重量  
 部、DVB20重量部、過酸化ベンゾイル2重量部の混  
 合液を加え、ホモジナイザーにて攪拌して粒度調整を行  
 った。その後、攪拌しながら窒素気流下にて80℃まで  
 昇温し、15時間反応を行った。得られた微粒子を熱イ  
 オン交換水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行っ  
 た。得られた粒子は平均粒径=6.0μm、Cv値=5  
 であった。得られた粒子を用いて、液晶表示装置の評価  
 及び力学強度の評価を実施例1と同様に行った。結  
 果を表5に示した。

【0118】

【表5】

|             |    | 液晶表示<br>素子評価 | 10% K 値<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | 合成方法              | 表面組成            |
|-------------|----|--------------|----------------------------------|-------------------|-----------------|
| 実<br>施<br>例 | 24 | 異常配向<br>発生せず | 420                              | 分散シード<br>(DVB)    | シランモノ<br>マー     |
|             | 25 | 異常配向<br>発生せず | 420                              | 分散シード<br>(DVB)    | 別のシラン<br>モノマー   |
|             | 26 | 異常配向<br>発生せず | 430                              | 分散シード<br>(BBP)    | シランモノ<br>マー     |
|             | 27 | 異常配向<br>発生せず | 750                              | 分散シード<br>(シリカ)    | シランモノ<br>マー     |
| 比較例<br>9    |    | 異常配向<br>発生せず | 200                              | 懸濁重合<br>(シラン/DVB) | シラン/DVB<br>=8/2 |

## 【0119】

【発明の効果】本発明の液晶表示素子用スペーサの製造方法は、上述のとおりであるので、異常配向防止性とスペーサに基本的に要求される力学強度とを併せ持つ液晶表示素子用スペーサを得ることができる。また、近年、要求が高まっている大型の液晶表示素子パネルの作製において、一般に用いられる親水性溶媒を用いての散布を行う場合でも、重合性単量体を選ぶことによって、付着性、散布性等の性能が付与された液晶表示素子用スペーサを得ることができる。これによって、このスペーサを用いることにより、液晶の異常配向現象が起らず、画質が均質で良好な液晶表示素子を得ることができる。

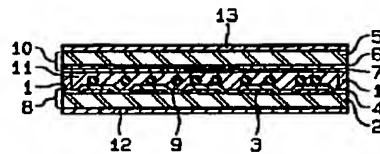
## 【図面の簡単な説明】

【図1】液晶表示素子を示す模式断面図である。

## \*【符号の説明】

- 1 シール部材
- 2 透明基板
- 3 透明電極
- 20 4 配向制御膜
- 5 透明基板
- 6 透明電極
- 7 配向制御膜
- 8 基板
- 9 スペーサ
- 10 基板
- 11 ネマチック液晶
- 12 偏光フィルム
- 13 偏光フィルム

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C08F 20/28

G02F 1/1339

識別記号

500

F I

C08F 20/28

G02F 1/1339

500